

1/1 WPAT

Title Ethylene oxide prodn. by oxidn. of ethylene - using a silver and alkali metal component catalyst possessing a catalytic concn.

Patent Data

Patent Family JP56005471 A 19810120 DW1981-11 *

Priority n° 1979JP-0079621 19790626

Covered countries 1

Publications count 1

Abstract

Basic Abstract

JP56005471 A Ethylene is oxidised in a gas by passage with molecular O₂ through a catalyst layer in a reactor packed with the catalyst on which silver and alkali metal components are supported, the characteristic feature. There is a concn. gradient of the Ag and alkali metal components on the support. The gradient is either continuous or step-wise. Ethylene can be readily oxidised with high ethylene oxide selectivity and high O₂ conversion. The catalyst life is improved. The gas is introduced into the reactor pref. contains 1-35 (5.30) vol. % ethylene, 1-15 (5-10) vol.% O₂, The remainder is pref. an inert gas e.g. N₂ or CH₄.

Patentee, Inventor

Patent assignee (MITP) MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD

IPC B01J-023/66 C07D-301/10

Accession Codes

Number 1981-18496D [11]

Codes

Manual Codes CPI: E07-A03A N01-A N02-E

Derwent Classes E13

Updates Codes

Basic update code 1981-11

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—5471

⑪ Int. Cl.³
C 07 D 301/10
B 01 J 23/66

識別記号

庁内整理番号
7043—4C
7624—4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)1月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 酸化エチレンの製造方法

⑯ 特 願 昭54—79621

⑰ 出 願 昭54(1979)6月26日

⑱ 発 明 者 野尻直弘

茨城県稲敷郡阿見町大字若栗13
15番地三菱油化株式会社中央研
究所内

⑲ 発 明 者 酒井幸雄

茨城県稲敷郡阿見町大字若栗13
15番地三菱油化株式会社中央研
究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 中谷守也

明 細 書

1. 発明の名称

酸化エチレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. エチレン及び分子状酸素を含有する反応ガスを銀及びアルカリ金属成分担持触媒の充填された反応器の触媒層を通過せしめて反応ガス中のエチレンを酸化エチレンに酸化する方法において、該触媒層における触媒に触媒層長方向に連続的又は段階的なアルカリ金属成分担持濃度の勾配を付与し、反応ガスを通過させることを特徴とする酸化エチレンの製造方法。

2. 触媒層における触媒が、銀担持濃度が触媒層の各部位において実質的に一定である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 触媒及び触媒層が、銀担持担体又は銀と少量のアルカリ金属成分を担持した担体を充填した反応器の反応管内に、該管の一端からアルカリ金属化合物を含む溶液を送入して

該担体にアルカリ金属化合物を含浸せしめることによつて、アルカリ金属成分担持濃度の勾配が付与されて形成されてなる特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は工業的に有利に酸化エチレンを製造する方法に関するものである。特に、本発明は銀及びアルカリ金属成分担持触媒を用いたエチレンの分子状酸素による酸化反応で酸化エチレンを製造する方法において、触媒層における各部位の反応熱の発生、したがつて温度分布をなるべく均一ならしめ、ホットスポット(局所的な発熱現象。これが起ると反応が暴走して危険であり、かつ選択率も悪化し、触媒の劣化につながる。)を防止し、かつ触媒寿命を著しく延長せしめて、工業的に有利に酸化エチレンを製造する方法に関するものである。

従来、エチレンの分子状酸素による酸化によつて酸化エチレンを製造する方法において

は、銀触媒、殊に担体に銀を担持した触媒又は銀とアルカリ金属成分若しくはアルカリ土類金属成分を担持した触媒が使用されている。また、かかる銀触媒の存在下のエチレンの分子状酸素による酸化エチレン生成反応は、発熱反応であるばかりでなく、副反応としてエチレンの完全酸化（燃焼）による炭酸ガス及び水を生成する反応も起り、この副反応は著しい発熱反応である。

上記従来法においては、通常、同一の活性度の触媒が充填された触媒層に反応ガスを通して反応させているが、かかる反応においては層内において発熱が不均一となり、局部的な過熱、ホットスポット、反応の暴走、大災害等の危険があり、緊急シャット・ダウン等のために甚大な被害を生ずることがあるし、選択率の低下等の反応成績悪化を起すし、さらに触媒のシンタリングや部分的な活性劣化を起し、触媒寿命を短縮せしめ、早期の触媒取替えの必要が生じる等の種々の欠点があつ

-3-

た。危険を伴わずにエチレンを酸化エチレンに容易に酸化することができ、しかも触媒の寿命を著しく延長でき、工業的に有利に酸化エチレンを製造することができる。

本発明におけるエチレン及び分子状酸素を含有する反応ガスは、通常、エチレンを1〜35容量%、好ましくは5〜30容量%、 O_2 を1〜15容量%、好ましくは5〜10容量%を含有し、残部が不活性ガス（たとえば N_2 、 CH_4 ）であるようなガスである。かかる反応ガスは、たとえば適当なエチレン源より得られたエチレン若しくはエチレン含有ガスに、酸素、空気及び／又は不活性ガスを添加することにより調製される。

本発明における触媒は適当な担体に銀及びアルカリ金属成分を担持した触媒である。その担体としてはアルミナ、マグネシア、ジルコニア及びムライト等の耐久性に富む酸化物又は複合酸化物が用いられる。特に好ましい担体は α -アルミナを主体とするものである

-5-

た。

本発明者等は、従来法の上記の欠点を改良するために種々研究を行なつた結果、この種の反応における触媒層の銀触媒に、そのアルカリ金属成分の担持濃度に勾配を付与して、触媒層全層における発熱量をほぼ均一にすれば、その目的を達成できることを知り、本発明に到達したのである。

すなわち、本発明は、エチレン及び分子状酸素を含有する反応ガスを銀及びアルカリ金属成分担持触媒の充填された反応器の触媒層を通過せしめて反応ガス中のエチレンを酸化エチレンに酸化する方法において、該触媒層における触媒に触媒層長方向に連続的又は段階的なアルカリ金属成分担持濃度の勾配を付与し、反応ガスを通過せしめることを特徴とする酸化エチレンの製造方法、を提供するものである。

本発明によるときは、高い酸化エチレン選択率及び高い酸素転化率で、ホットスポット

-4-

。担体は通常、吸水率が20〜40%、表面積が $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものである。

これらの担体に担持する銀はどのような方法で担持させてもよいが、アルカリ金属成分の担持前に銀を担持させる場合には、金属銀又は酸化銀として担持させるのが望ましい。銀の担持量は触媒に対して通常1〜30重量%、好ましくは5〜15重量%である。

また、担体に担持するアルカリ金属成分としては、セシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム及びリチウムの種々の化合物があげられるが、特に好ましいものは、セシウム、ルビジウム及びカリウムの水酸化物、塩化物、硝酸塩、炭酸塩等の化合物である。アルカリ金属成分の担持濃度は触媒に対する金属濃度として、通常1〜1000 p.p.m（重量）、好ましくは20〜300 p.p.m（重量）の範囲である。

本発明においては、触媒層の触媒に触媒層長方向に連続的又は段階的なアルカリ金属成

分担持濃度の勾配を付与し、反応ガスを通過せしめて反応を行なわせるのであり、この点が本発明の最大の特徴点である。

本発明者等の研究によれば、この種の銀触媒においてはそのアルカリ金属成分の担持濃度が大きくなると、同一の反応温度では酸素転化率が低下するが、酸化エチレンの選択率が向上する。そして、酸化エチレンの選択率の向上は、とりまなわず副反応の減少、すなわちエチレンの完全燃焼による炭酸ガス及び水を生ずる著しい発熱反応の減少を意味するのである。したがって、発熱量の高い部分のアルカリ金属成分担持濃度を大にしておく本発明においては、触媒層の過熱を容易に制御することができ、ホットスポットを有効に抑制して触媒寿命の低下を防止できるのである。

なお、この種の反応において触媒層長方向で触媒の活性度を調整した触媒層を用いる方法として、銀の担持量（及びこれに付随して

-7-

が困難である。一般に、担持濃度勾配は段階的に変化する勾配よりも、連続的に変化する勾配の方が好ましい。

しかるに、本発明においては下記の方法を用いることによつて、触媒層における触媒のアルカリ金属成分担持濃度に所望の勾配、特に連続的に変化する勾配を容易に付与することができる。

すなわち、一般に、担体をアルカリ金属化合物の溶媒溶液に浸漬した場合には、濃度の高い溶液に浸漬した方が濃度の低い溶液に浸漬したときよりも、また浸漬時間の長い方が短いときよりも、それぞれアルカリ金属成分のより高い担持濃度が得られるから、この現象を利用することによつて、触媒層の触媒にアルカリ金属成分担持濃度の所望の勾配を容易に付与することができる。

たとえば、垂直に保持した反応器の反応管内に所望量の銀又は所望量の銀と少量のアルカリ金属成分を担持した担体を充填し、この

バリウムの担持量）を層長方向で調整する方法が知られているが（特公昭34-9859号公報参照）、この方法は、銀担持量の異なる多種類の触媒を調製して、多数の反応管に充填する必要があるが、また連続的な濃度勾配を得ることができないので、非実用的である。

本発明においてアルカリ金属成分担持濃度の勾配を触媒層に付与するには、たとえばアルカリ金属成分担持濃度の種々に異なる多種類の銀触媒を調製しておき、反応器の反応管に所望のアルカリ金属成分担持濃度の勾配が得られるように、これらの銀触媒を充填することにより行なうことができる。しかし、かかる方法は、担持濃度の異なる多種類の触媒を調製しておく必要があること、及びその充填に手間がかかり極めて面倒である等の欠点があるばかりでなく、この方法で得られる担持濃度勾配は通常、実質上段階的に変化する勾配となり、連続的に変化する勾配を得るの

-8-

反応管内に下方より一定濃度のアルカリ金属化合物の溶媒溶液を一定の速度で送入し、溶液が担体層上に達してから溶液の送入を停止し、次いで一定時間放置したのちに溶液を抜き出して充填層の担体を乾燥すれば、担体層の担体が触媒に変換されていると同時に、その触媒層の触媒が最下部がアルカリ金属成分の担持濃度が最も高く、上に至るにしたがつて該濃度が次第に連続的に低くなり、最上部が最も低い濃度となり、所望の濃度勾配が形成される。そして、この場合に、溶液のアルカリ金属化合物濃度、溶液の送入速度及び溶液送入停止後の放置時間等を適宜に調節することによつて、触媒層の各部位のアルカリ金属成分担持濃度を所望の値に調節することができる。また、溶液の送入速度を途中で一たん停止するとか、又は遅くするとか、さらには速くするとかの変化をさせることによつて、触媒層のアルカリ金属成分担持濃度の勾配に段階的な変化や部分的な緩急の変化を生ぜ

しめることも可能である。

また、溶液を含浸する層長及び必要により濃度をかえて、複数回含浸操作を繰返すことによつても、触媒層の濃度分布にあわせて、適当なアルカリ金属の濃度勾配を形成させることができる。

また、反応管中に充填された担体層中に一定濃度のアルカリ金属化合物溶液を一定の方向から一定の速度で一定時間流過させることによつても、溶液送入口側が担持濃度が高く、溶液出口側が担持濃度が低い勾配を付与することができる。

担体の充填された反応管中へのアルカリ金属化合物の溶液の送入方法は、垂直に保持した反応管に下方より溶液を送入する方法が最も好ましい。その理由は、この送入方法によるときは、層長方向に直角な断面における担体が同時に同一濃度の溶液と接触することになり、層長方向に直角な断面における触媒のアルカリ金属成分担持濃度を均一にすること

ができる、からである。しかし勿論、垂直に保持した反応管の上方から下方へアルカリ金属化合物溶液を送入することも可能であるし、水平に保持した反応管の一方から溶液を送入することも可能である。後者の送入方法を用いる場合には、溶液を一定時間流過させる方法によるのが望ましい。その理由は、後者の方法を用い、しかも担体層が浸漬された後の溶液を一定時間放置する方法を用いたときには、得られる触媒層は一般に、層長方向に直角な断面においてアルカリ金属成分担持濃度が均一にならず、かつ層長方向の濃度も必ずしも良好な勾配を形成しない、からである。

アルカリ金属成分を担持させる所望の触媒層を形成せしめるために反応管中に充填しておく銀担持担体は、前述のように担体上に銀又は酸化銀を担持させたものが好ましいが、市販の銀触媒もそのまま充填用担体として使用することができる。また、充填用の銀担持

-1/-

担体には少量のアルカリ金属成分を担持させておいても差支えない。

アルカリ金属成分を担持させるためのアルカリ金属化合物は、前述のようにセシウム、ルビジウム及びカリウム等の水酸化物、硝酸塩、炭酸塩及び塩化物等が好ましいが、これらのアルカリ金属化合物の溶液を得るための溶媒としては、水及び有機溶媒が使用され、その有機溶媒としては、たとえばメタノール、エタノール等のアルコール、アセトン等のケトン、エチレングリコール等のジオール等があげられる。溶媒は上記した溶媒を適宜に混合した混合溶媒であつても差支えない。好ましい溶媒は水、メタノール、エタノール及びこれらの混合溶媒である。担持用に使用するアルカリ金属化合物溶液の濃度は、アルカリ金属として1~10,000ppm(重量)、好ましくは10~1000ppm(重量)である。

また、触媒のアルカリ金属成分の担持濃度

-1/2-

は通常1~1000ppm(重量)、好ましくは20~300ppm(重量)の範囲である。また、触媒層のアルカリ金属成分担持濃度の勾配における該濃度の上限値(反応ガス出口側)と下限値(反応ガス入口側)との間の濃度差は、反応条件等により異なり一般的な規定はできないが、上記金属濃度差で通常1~200ppm(重量)、好ましくは5~100ppm(重量)の範囲である。かかるアルカリ金属成分担持濃度及び同濃度勾配を満足する触媒層を形成せしめるには、含浸用のアルカリ金属化合物の溶液濃度、担体の吸液率及び表面積、含浸溶液と担体の容積比、含浸溶液の送入速度、含浸のための放置時間、含浸溶液の温度及び反応管の管径と管長との比率、含浸回数と含浸液の送入高さ等の要件を考慮したうえで、それらを適宜に調節することによつて、その目的を達成することができる。

次に、実施例及び比較例をあげて本発明を

さらに詳述する。これらの例における%及びppmは、特に付記しないものはいずれも重量にもとづくものである。

実施例1

Agを7%担持した直径5mmの球状アランダム担体200gを内径2.5mmの反応管に充填したところ、層長が約30cmとなつた。この反応管の下部より水に対してC₆H₅NO₂を0.3重量%含有する水-メタノール溶液（C₆として100ppm含有）を、ポンプで一定の速度で送入し、約5分で含浸溶液を担体層の上部に達せしめた。その後1日間放置してから過剰の溶液を下部より抜き出し、N₂を流しながら120℃で2時間加熱して、残液を蒸発させた。

このようにして調製した触媒層における触媒のC₆担持濃度分布は表1に示すとおりであつた。なお、このC₆濃度の測定は、触媒層の所定個所の触媒を取り出し、これを熱硝酸で処理し、原子吸光測定法でC₆を定量し

て行なつた。また、表1には、触媒層の各部位の層における同一の触媒を別に調製し、その触媒について酸素転化率及び酸化エチレン選択率を、下記の反応条件で測定した結果を付記した。

反応条件：

反応圧力	常圧
反応温度	220℃
空間速度	300 Hr ⁻¹
反応ガスのエチレン濃度	5容量%
酸素濃度	6
窒素濃度	89

表 1

	触媒層部位 (下より0cm)	触媒のC ₆ 担 持濃度(ppm)	酸素転化率 (%)	酸化エチレン 選択率(%)
触媒層各部位の触媒	5	61	36	70
	10	57	—	—
	20	54	—	—
	30	52	38	69

-15-

実施例2

Agを10%担持した外径8mm×内径3mm×長さ9mmのリング状アランダム担体200gを、内径2.5mmの反応管に充填したところ、層長が約40cmとなつた。この反応管に表2に記載の条件を用い、そのほかは実施例1と同様にしてC₆H₅NO₂の溶液を送入し、触媒及び触媒層を形成せしめた。その結果は表2に記載のとおりであつた。なお、表2の実験No.1の触媒にも、触媒層の各部位における同一の触媒を別に調製し、その触媒について酸素転化率及び酸化エチレン選択率を、下記の反応条件で測定し、その結果を付記した。

反応条件：

反応圧力	常圧
反応温度	210℃
空間速度	300 Hr ⁻¹
反応ガスのエチレン濃度	30容量%
酸素濃度	10
窒素濃度	60

-16-

表 2

実験No.2	実験No.1	触媒層中のC ₆ 濃度 水-メタノール溶液の含水量 液送入時間 液放出時間 加熱条件	C ₆ 担持濃度 (ppm)	酸素転化率 (%)	酸化エチレン 選択率(%)	C ₆ 担持濃度 (ppm)	酸素転化率 (%)	酸化エチレン 選択率(%)
200ppm 0.6% 60分 120分 (同左)	100ppm 0.3% 60分 120分 N ₂ 、120℃、2時間	0	65	62	73	98	—	—
		10	56	—	—	—	—	—
		20	47	64	72	—	—	—
		30	44	—	—	—	—	—
		40	41	65	70.5	72	—	—

-17-

-583-

-18-

実施例3

内径25mmのステンレス製反応管中に、Agを10%担持した直径5mmの球状アラニウム担体を層長が8mになるように充填した。この反応管に水に対してCsNO₃を、0.3重量%含有する水-メタノール混合溶媒溶液(Cs含有量100ppm)を反応管の下部より一定速度で送入して、2時間で液面を充填担体層上に達せしめた。次いで、2時間そのまま放置した後過剰の溶液を下部より抜き出し、真空気流を常温で1日間流して残液を蒸発させ、触媒及び触媒層を形成させた。その触媒層は表3に示すとおりであつた。なお、表3にも触媒層の各部位の触媒と同一の触媒について実施例1と同一の条件で酸素転化率及び酸化エチレン選択率を測定した値を付記した。

-19-

その結果は、同一の酸化エチレン生産量を得る場合に、Cs担持前の銀触媒を用いたときよりも、最高温度が3℃下り、平均温度が約1℃低下して温度分布の均一化が実現でき、酸化エチレンの選択率を4%上昇できた。

比較例1

Csを50ppm均一に含む以外は実施例3と同一の触媒を、実施例3と同様の反応管に充填し(Cs濃度勾配の付与しない例)実施例3と同じ条件で反応を行わせた。その結果、Cs担持前の銀触媒を用いたときに比べ同一の酸化エチレン生産量を得るのに最高温度が1℃、平均温度が0.5℃低下し、酸化エチレンの選択率が2%しか上昇しなかつた。

特許出願人 三菱油化株式会社

代理人 弁理士 中谷守也

-21-

表 3

	触媒層部位 (下よりのm)	触媒のCs担 持濃度(ppm)	酸素転化率 (%)	酸化エチレン 選択率(%)
触媒層 各部位 の触媒	0	76	34	70
	2	54	—	—
	4	45	39.5	68.5
	6	38	—	—
	8	33	42	67.5

上記の反応管の触媒層に下記の条件で反応ガスを流して反応を行なわせた。

反応条件：

反応圧力	16 kg/cm ²
反応温度(熱媒体出口)	255℃
空間速度	2600 Hr ⁻¹
反応ガスのエチレン濃度	30 容量%
酸素濃度	8.0 "
メタン濃度	残 部
二塩化エチレン添加量	10 ppm

-20-

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.